

ABREGE TECHNIQUE

NOUVEAUX COLORANTS DIRECTS NOIRS A TRI-NOYAUX HETEROAROMATIQUES.

L'invention a pour objet de nouveaux colorants directs tri-noyaux hétéro-aromatiques, les compositions tinctoriales contenant ces colorants ainsi que le procédé de teinture des fibres kératiniques les mettant en oeuvre. En particulier, l'invention a pour objet des colorants directs tri-noyaux hétéro-aromatiques comprenant un noyau pyridinique.

Ces nouveaux colorants permettent d'obtenir des nuances noires qui présentent une bonne ténacité et qui présentent une bonne stabilité dans les compositions tinctoriales.

NOUVEAUX COLORANTS DIRECTS NOIRS A TRI-NOYAUX HETEROAROMATIQUES

L'invention a pour objet de nouveaux colorants directs tri-noyaux hétéro-aromatiques, les compositions tinctoriales contenant ces colorants ainsi que le
5 procédé de teinture des fibres kératiniques les mettant en oeuvre. En particulier, l'invention a pour objet des colorants directs tri-noyaux hétéro-aromatiques comprenant un noyau pyridinique.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs. Les
10 colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, azoïques cationiques, xanthéniques, acridiniques aziniques, triarylméthane benzéniques nitrés ou des colorants naturels.

Ces colorants qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une
15 affinité pour les fibres sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.

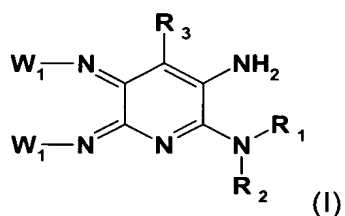
Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatiques qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la
20 surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière du fait de la faible résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques et conduisent dans le temps à un affadissement de la coloration des cheveux.

La demande de brevet EP 1166754 décrit une composition tinctoriale qui
25 comprend des colorants directs phénazinium azoïques cationiques. Du fait de la présence de la fonction azoïque, ces composés lorsqu'ils sont mis en œuvre en présence d'un agent réducteur tel que l'acide érythorbique, métabisulfite ou du sulfite sont instables ce qui se traduit par une destruction du système chromophorique.

Le but de la présente invention est de fournir de nouveaux colorants directs
30 qui ne présentent pas les inconvénients de la technique antérieure, en particulier des colorants directs permettant d'obtenir des nuances foncées, noires à grises, qui sont stables à la lumière, et résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, stables dans un milieu classique de coloration.

En particulier, le but de la présente invention est de fournir des colorants directs noirs permettant de teindre les cheveux dans des nuances variant du gris au noir, sans avoir besoin d'éclaircir au préalable les cheveux, ainsi que des colorants directs noirs qui tout en s'affadissant ne changent pas de teinte, par exemple en virant
 5 après l'action d'un lavage, de lumière ou de sueur vers des nuances à reflets bleu, violet, rouge, vert, etc. Enfin, ces colorants directs noirs doivent permettre de conserver après plusieurs applications la nuance obtenue lors de la première application.

Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet une
 10 composition tinctoriale comprenant, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition :



15 dans laquelle

- R_3 représente :

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant
 20 être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 ; R_3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- $NR'_1R'_2$, R'_1 et R'_2 étant tels que définis pour R_1 et R_2

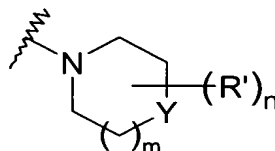
- 25 • R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant
 30 être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 ; R_1 et R_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R_1 et R_2 n'étant pas

directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO_2 ,

- un radical onium Z, ou

- R_1 et R_2 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



formule (II)

dans laquelle :

- R' représente :

- un atome d'hydrogène ;
- un atome d'halogène tel que fluor, chlore, brome ;
- un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)CONH-), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)NHCO-), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2 -), alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonamido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) $\text{SO}_2\text{NH-}$), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) NH SO_2 -), onium Z,
- $\text{NR}'_3\text{R}'_4$;
- un radical carboxy ;
- un radical alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)CONH-);
- un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle (alkyl SO_2 -)
- un radical alkylsulfonamido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) $\text{SO}_2\text{NH -}$),
- un radical hydroxy ;
- un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- un radical hydroxyalcoxy en $\text{C}_2\text{-C}_4$;
- un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) NHCO-);
- alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-NH- SO_2 -);
- un radical thioéther en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- un radical sulfonique (SO_3H) pouvant être sous forme de sel,
- un radical onium Z,

R'_3 et R'_4 , identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C_1 - C_4 , amino, mono ou di alkylamino, alkyl(C_1 - C_4)CO-, alkyl(C_1 - C_4) NHCO-, alkyl(C_1 - C_4)SO₂ -,

5 - n est un nombre entier compris entre 1 et 8,

- m est un nombre entier compris entre 0 et 3, de préférence de 0 à 2,

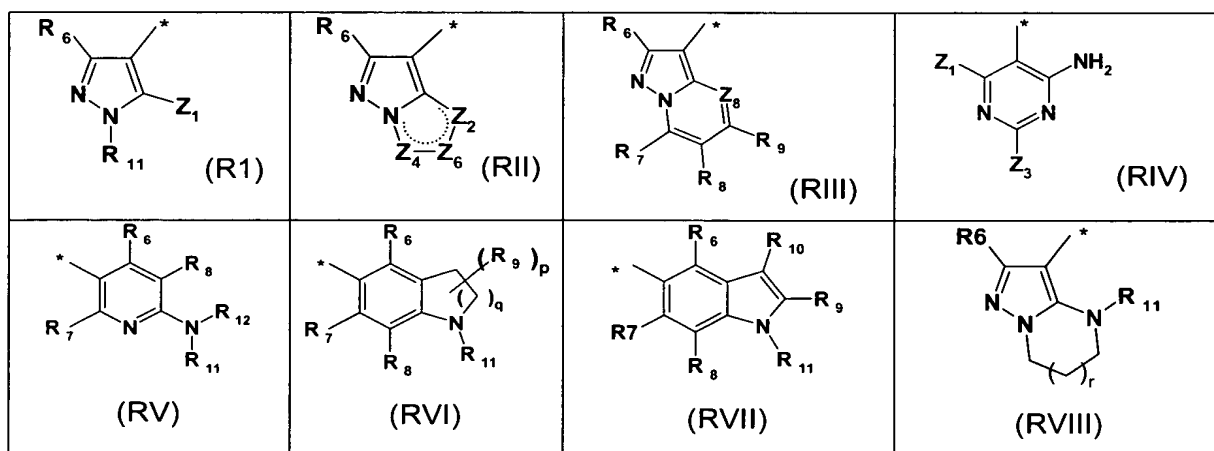
- Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'₅ ou un radical NR'₆R'₇ avec

10 R'_5 qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂ ; R'_5 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'_5 n'étant pas directement relié à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

15 R'_6 et R'_7 qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂ ; R'_6 et R'_7 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'_6 et R'_7 n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

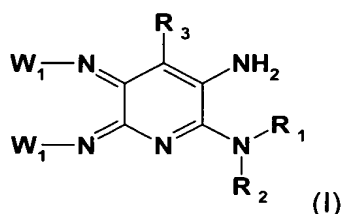
- W_1 représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants

25



- Z_1 et Z_3 , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou $NR_{11}R_{12}$;
- Z_2, Z_4, Z_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR_{12} ou NR_{11} sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical CR_{12} et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- Z_8 représente un atome d'azote, un radical CR_{15} ;
- $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{15}$ représentent indépendamment les uns des autres
 - un atome d'hydrogène ;
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 ; les radicaux R_6 à R_{12} et R_{15} ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R_{11} n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
 - p peut prendre les valeurs 4 à 8,
 - q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
 - r peut prendre les valeurs 0 à 2,
 - * indique le point d'attache de W1 dans la formule (I).

Selon un mode de réalisation particulier, la composition tinctoriale selon la présente invention comprend, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition :



dans laquelle

- R_3 représente :
 - un atome d'hydrogène,
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la

chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R_3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,

- $\text{NR}'_1\text{R}'_2$, R'_1 et R'_2 étant tels que définis pour R_1 et R_2

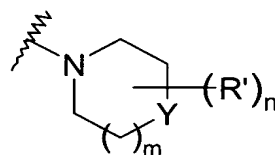
- R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène

- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol; R_1 et R_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R_1 et R_2 n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO_2 ,

- un radical onium Z, ou

- R_1 et R_2 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



formule (II)

dans laquelle :

- R' représente :

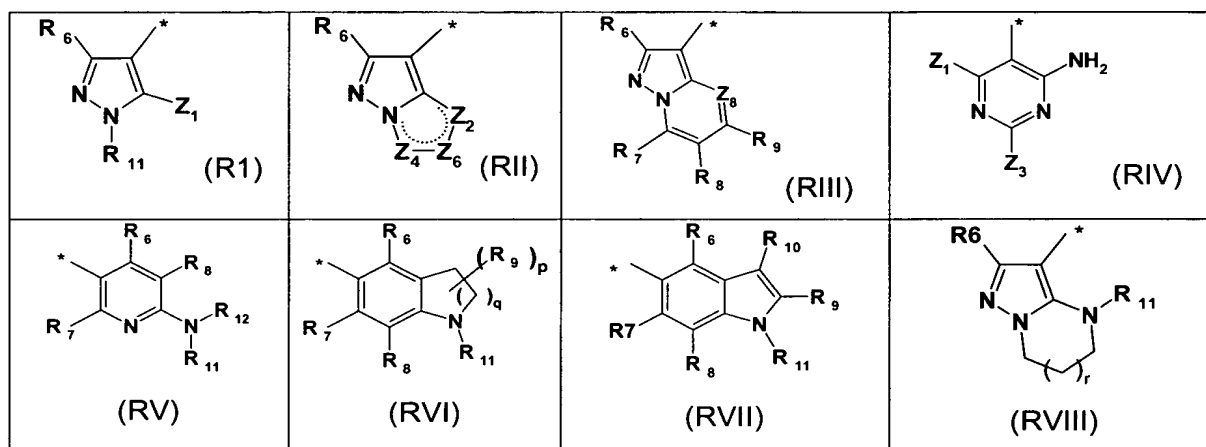
- un atome d'hydrogène ;

- un atome d'halogène tel que fluor, chlore, brome ;

- un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1 - C_4 , alkyl(C_1 - C_4)amido (alkyl(C_1 - C_4)CONH-), alkyl(C_1 - C_4)carbamoyle (alkyl(C_1 - C_4)NHCO-), alkyl(C_1 - C_4)sulfonyle (alkyl(C_1 - C_4) SO_2 -), alcoxy en

- C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)sulfonamido (alkyl(C₁-C₄)SO₂NH-), alkyl(C₁-C₄)sulfamoyle (alkyl(C₁-C₄) NH SO₂-), onium Z,
- NR'₃R'₄ ;
 - un radical carboxy ;
- 5 - un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₄ ;
- un radical alkyl(C₁-C₄)amido (alkyl(C₁-C₄)CONH-);
 - un radical alkyl(C₁-C₄)sulfonyle (alkylSO₂-)
 - un radical alkylsulfonamido (alkyl(C₁-C₄) SO₂NH -),
 - un radical hydroxy ;
- 10 - un radical alcoxy en C₁-C₄ ;
- un radical hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical alkyl(C₁-C₄)carbamoyle (alkyl(C₁-C₄) NHCO-);
 - alkyl(C₁-C₄)sulfamoyle (alkyl(C₁-C₄)-NH-SO₂-);
 - un radical thioéther en C₁-C₄ ;
- 15 - un radical sulfonique (SO₃H) pouvant être sous forme de sel,
- un radical onium Z,
- R'₃ et R'₄, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, mono ou di
- 20 alkylamino, alkyl(C₁-C₄)CO-, alkyl(C₁-C₄) NHCO-, alkyl(C₁-C₄)SO₂ -,
- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,
 - m est un nombre entier compris entre 0 et 3, de préférence de 0 à 2,
 - Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'₅ ou un radical NR'₆R'₇ avec
- 25 R'₅ qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être,
- 30 indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'₅ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₅ n'étant pas directement relié à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- 5 R'_6 et R'_7 qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'_6 et R'_7 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'_6 et R'_7 n'étant pas directement
- 10 reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- W_1 représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants

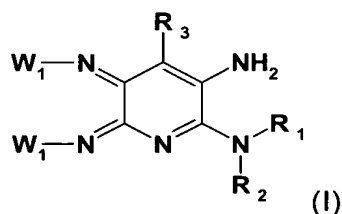


- Z_1 et Z_3 , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou $NR_{11}R_{12}$;
- Z_2 , Z_4 , Z_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR_{12} ou NR_{11} sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical CR_{12} et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- Z_8 représente un atome d'azote, un radical CR_{15} ;
- R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{15} représentent indépendamment les uns des autres
 - un atome d'hydrogène ;
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent

être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux R_6 à R_{12} et R_{15} ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R_{11} n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- p peut prendre les valeurs 4 à 8,
- q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
- r peut prendre les valeurs 0 à 2,
- * indique le point d'attache de W1 dans la formule (I).

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition tinctoriale selon la présente invention comprend, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition :



15

dans laquelle

- R_3 représente :

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en C_1 - C_2 , alcoxy en C_1 - C_2 , carboxy, sulfonique ou thiol ; R_3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- $NR'_1R'_2$, R'_1 et R'_2 étant tels que définis pour R_1 et R_2

25

- R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre :

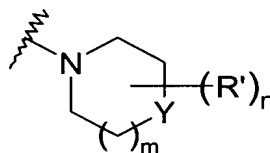
- un atome d'hydrogène
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant

30

5 être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_2$, carboxy, sulfonique ou thiol; R_1 et R_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R_1 et R_2 n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO_2 ,

10 - un radical onium Z, ou

- R_1 et R_2 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



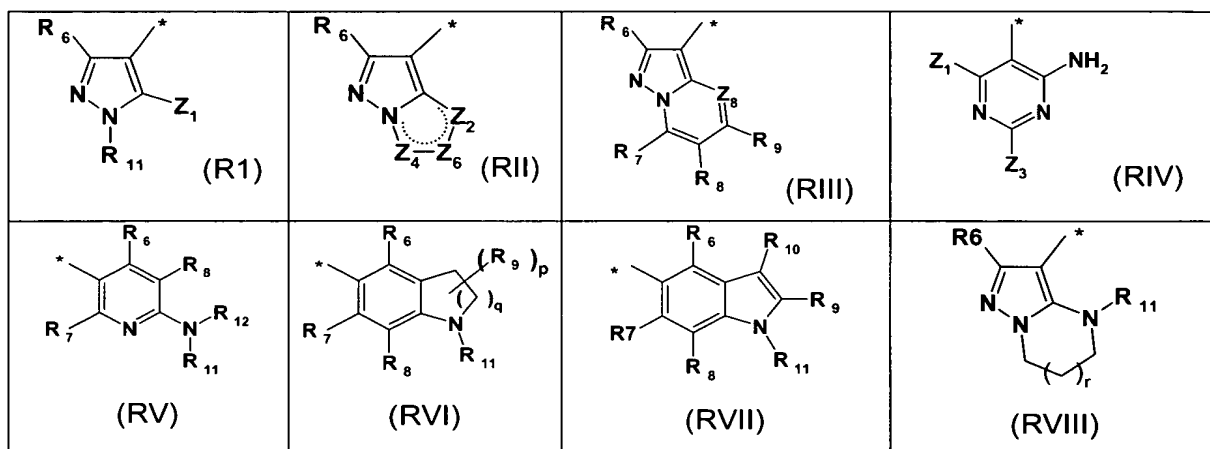
formule (II)

15 dans laquelle :

- R' représente :

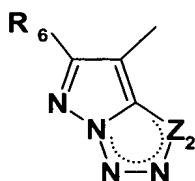
- un atome d'hydrogène ;
- un atome d'halogène tel que fluor, chlore, brome ;
- un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)CONH-), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)NHCO-), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2 -), alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonamido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2NH -), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)NH SO_2 -), onium Z,
- 20 - $\text{NR}'_3\text{R}'_4$;
- un radical carboxy ;
- un radical alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)CONH-);
- un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle (alkyl SO_2 -)
- 25 - un radical alkylsulfonamido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2NH -),
- 30 - un radical hydroxy ;
- un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

- un radical hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical alkyl(C₁-C₄)carbamoyle (alkyl(C₁-C₄) NHCO-);
 - alkyl(C₁-C₄)sulfamoyle (alkyl(C₁-C₄)-NH-SO₂-);
 - un radical thioéther en C₁-C₄ ;
- 5 - un radical sulfonique (SO₃H) pouvant être sous forme de sel,
- un radical onium Z,
- R'₃ et R'₄, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, mono ou di
- 10 alkylamino, alkyl(C₁-C₄)CO-, alkyl(C₁-C₄) NHCO-, alkyl(C₁-C₄)SO₂ -,
- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,
- m est un nombre entier compris entre 0 et 3, de préférence de 0 à 2,
- Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'₅ ou un radical NR'₆R'₇ avec
- 15 R'₅ qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être,
- 20 indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'₅ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₅ n'étant pas directement relié à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 25 R'₆ et R'₇ qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone
- 30 peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'₆ et R'₇ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₆ et R'₇ n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 35 • W₁ représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants



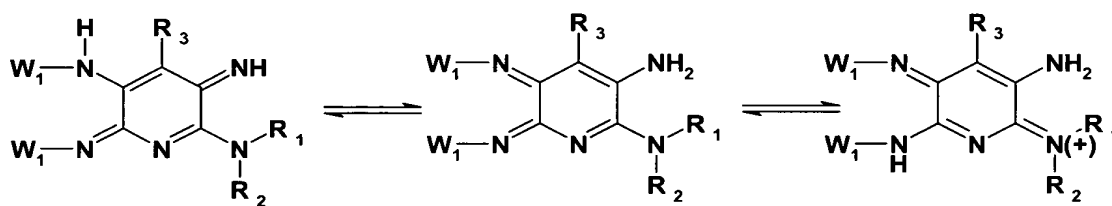
- Z₁ et Z₃, représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou NR₁₁R₁₂ ;
- 5 • Z₂, Z₄, Z₆ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR₁₂ ou NR₁₁ sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical CR₁₂ et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- Z₈ représente un atome d'azote, un radical CR₁₅ ;
- R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₅ représentent indépendamment les uns des autres
- 10 - un atome d'hydrogène ;
- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de
- 15 soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux R₆ à R₁₂ et R₁₅ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R₁₁ n'étant pas relié directement à
- 20 l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- p peut prendre les valeurs 4 à 8,
- q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
- r peut prendre les valeurs 0 à 2,
- * indique le point d'attache de W1 dans la formule (I).
- 25 Lorsque dans la définition de Z₂, Z₄, Z₆ qui représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR₁₂ ou NR₁₁, il est précisé qu'il ne

peut y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus, cela signifie qu'il n'est pas possible par exemple d'obtenir la structure suivante



La présente invention a aussi pour objet une composition tinctoriale contenant dans un milieu approprié au moins un colorant direct de la présente invention. La composition de la présente invention est particulièrement utile pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines.

Dans le cadre de la présente invention, les composés de formule (I) sont non seulement ceux décrits par la formule (I) mais toute autre forme tautomérique telle que par exemple la forme tautomérique suivante :



Dans les exemples qui sont donnés dans la suite de la description, une seule de ces formes tautomériques sera indiquée.

Dans la formule (I), R_3 est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C_1 - C_2 , amino, (mono)- ou (di)alkylamino en C_1 - C_2 , 2-hydroxyéthyle, 2-aminoéthyle. A titre d'exemple, R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, encore plus préférable : un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

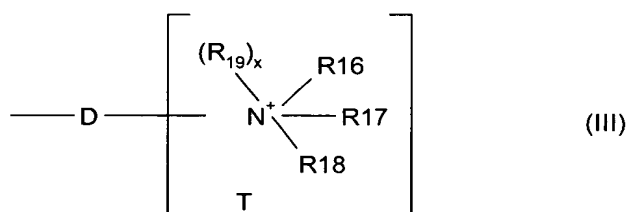
Les radicaux R_1 et R_2 sont de préférence séparément choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 éventuellement substitué par un hydroxy, alcoxy, amino, (mono)- ou (di)alkylamino en C_1 - C_4 . A titre d'exemple R_1 et R_2 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle etc.

Lorsque R_1 et R_2 , forment avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 8 chaînons, cet hétérocycle est de préférence choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, diazépiane éventuellement substitué. A titre d'exemple, l'hétérocycle est choisi parmi la

pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-N,N-diméthylaminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, N-méthyl homopipérazine, la N β-
 5 hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition. De préférence, R₁ et R₂ forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle pyrrolidinique éventuellement substitué.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé de formule (I) est un composé cationique substitué par au moins un radical onium Z, c'est-à-dire un radical
 10 cationique du type ammonium quaternaire.

Le radical onium Z peut être représenté par la formule (III) suivante



dans laquelle

- 15 • D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, SO₂, une ou plusieurs fonctions cétone, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆ ou amino, (mono)- ou (di)alkylamino en C₁-C₄ ;
- 20 • R₁₆, R₁₇ et R₁₈, pris séparément, représentent un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est
 25 mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ;
- 30 • R₁₆, R₁₇ et R₁₈ ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle cationique pouvant être

- substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl;
- R₁₉ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
 - x est 0 ou 1,
 - lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₁₆ à R₁₈,
 - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R₁₆ à R₁₈ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons et le bras de liaison D est relié à un atome de carbone du cycle saturé ;
 - T est un contre ion.

Selon une première variante de la formule (III) lorsque x est égal à 0, et R₁₆, R₁₇ et R₁₈ séparément sont de préférence choisis parmi un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₄, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆.

Selon une deuxième variante de la formule (III), lorsque x est égal à 0 et R₁₆ avec R₁₇ forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine, R₁₈ est alors choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆;

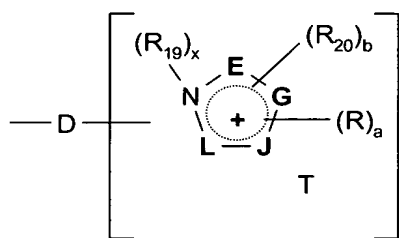
un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₄), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ .

Dans la formule (III), lorsque x est égal à 1, R₁₉ est de préférence choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; R₁₆ avec R₁₇ ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine, et R₁₈ est alors choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₄), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ .

Selon un mode de réalisation préférée, x est égal à 0 et R₁₆ R₁₇ et R₁₈ sont des radicaux alkyle.

Dans la formule (III), D est de préférence une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₆ pouvant être substituée.

Le radical onium Z peut aussi être représenté par la formule (IV)



(IV)

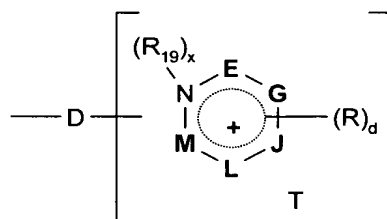
dans laquelle

- D est tel que défini précédemment,

- les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- a est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- 5 • b est un nombre entier compris entre 0 et 1 inclus ;
- a+b est un nombre entier compris entre 2 et 4 ;
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un
- 10 radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido, alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un
- 15 radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical benzyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; étant entendu que les radicaux R sont portés pas un atome de carbone ;
- R₂₀ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-
- 20 C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle ; étant entendu que le radical R₂₀ est porté par un atome d'azote,
- R₁₉ est tel que défini précédemment,
- 25 • x est égal à 0 ou 1
 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L lorsque E, G, J ou L représentent un atome de carbone,
- T est un contre-ion.
- 30 De préférence, les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

Selon un mode de réalisation particulier de la formule (III), x est égal à 0 et D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₄ pouvant être substituée.

Le radical onium Z peut être représenté par la formule (V)



(V)

dans laquelle :

- D, R, R_{19} sont tels que définis précédemment,
- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
- d est un nombre entier compris entre 3 et 5 inclus ;
- x est égal à 0 ou 1
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M, lorsque E, G, J, L ou M représente un atome de carbone,
- T représente un contre ion.

De préférence, les sommets E, G, J, L et M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyridaziniques et pyraziniques.

Selon une variante de la formule (V), x est égal à 0 et R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, amido ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone.

Selon une autre variante de la formule (V), x est égal à 1, R_{19} est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical amido ou un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical

alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle.

Dans un mode de réalisation préférée, R₁₉ est un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué et R, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué.

10 Lorsque le composé de formule (I) est un composé cationique substitué par un radical Z, de préférence, au moins un des radicaux R₁ et R₂ représente un radical onium Z. Selon un mode de réalisation particulier, R₁ et R₂ forment un cycle de formule (II) dans lequel R' est un radical onium Z, de préférence avec Y égal à NR'₆R'₇.

Dans la formule (I), W1 représente en particulier les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole, pyrazolo-[1,5-b]-pyridine, pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, pyrazolo[3,2-c] triazole, pyrazolo[1,5-b] triazole, aminopyrimidines, triaminopyrimidine, hydroxyaminopyrimidines, 2-aminopyridine, indoline et indole.

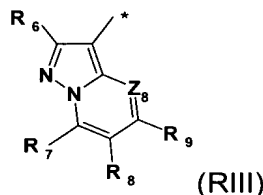
Selon un mode de réalisation particulier, W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole de formule (R1).

20 Dans ce cas, W1 est choisi de préférence parmi les radicaux 5-aminopyrazole et 5-hydroxypyrazole dans lesquels R₆ et R₁₁, identiques ou différents sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux R₆ à R₁₂ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R₁₁, n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote.

35 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de (R1), R₆ et R₁₁ sont indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les

atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

Selon un autre mode de réalisation particulier, W1 représente



5 R6, R7, R8, R9 et Z8 étant tels que définis précédemment.

Dans ce cas particulier, W1 peut être un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R6, R7, R8, R9 et R15, identique ou différents sont choisis parmi

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

25 Dans ce cas particulier, W1 peut aussi être un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R6, R7, R8, R9 et R15, identique ou différents sont choisis parmi

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes

d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,

- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

Dans ce cas particulier, W1 peut aussi être un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₅, identique ou différents sont choisis parmi

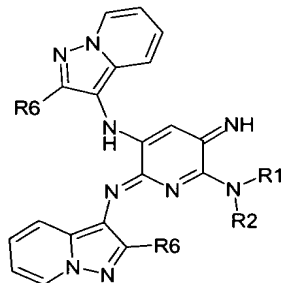
- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, amino mono ou disubstitué, alcoxy en C1-C4, thioéther en C1-C4, carboxy, sulfonique ou thiol ;
- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

Lorsque W1 est un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine, les radicaux R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₅ sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

W1 peut être aussi un radical pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine dans lequel R7 et R9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés

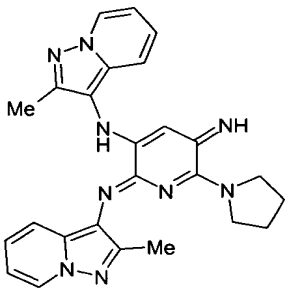
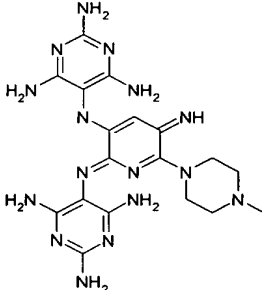
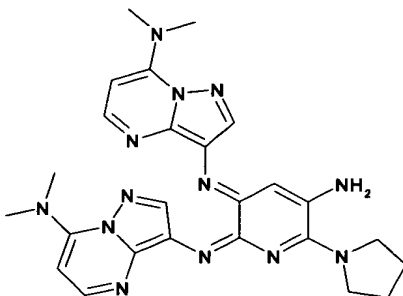
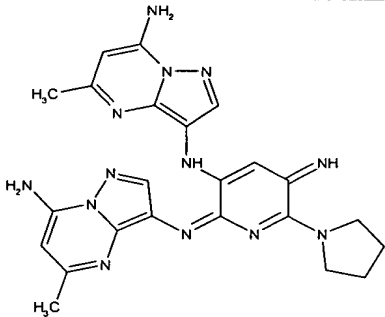
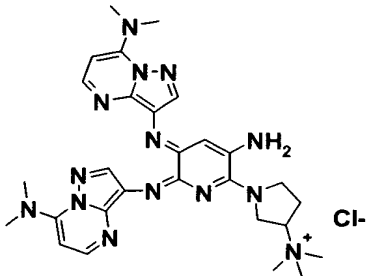
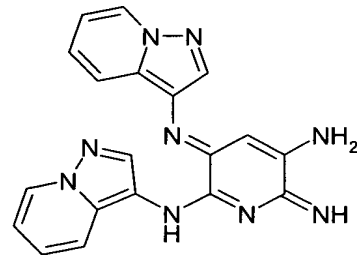
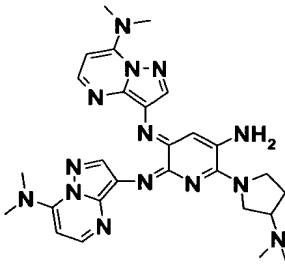
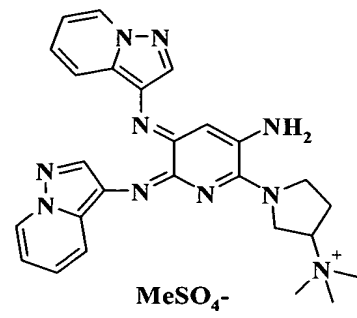
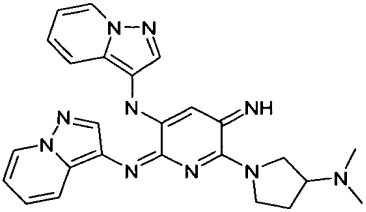
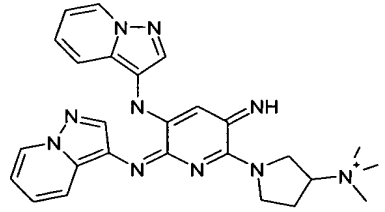
- comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino ; R6 et R8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifiée; un radical
- 5 monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle. Dans ce cas, R7 et R9 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical
- 10 polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C₁-C₂) ; un radical hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy,
- 15 amino, et R6 et R8 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C₁-C₂) ; un radical alcoxy en C₁-C₂.
- 20 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, W1 est un dérivé pyrazolopyridine ou pyrazolopyrimidine dans lequel R6, R7, R8 et R9 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical amino ; un radical mono ou di alkylamino en C₁-C₄ ; un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical alcoxy en C₁-C₂.

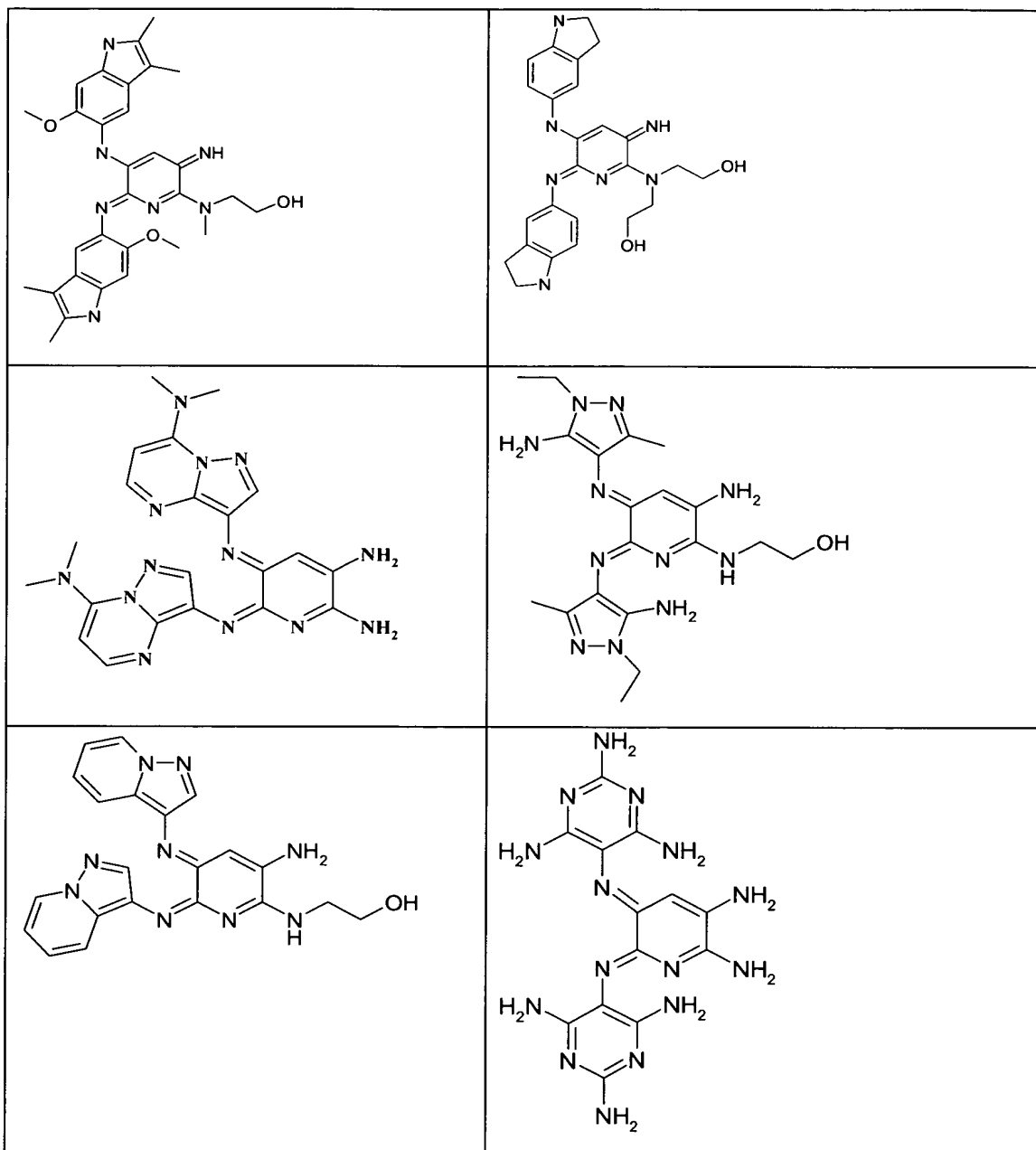
- 25 Le composé de formule (I) peut être représenté par la formule suivante

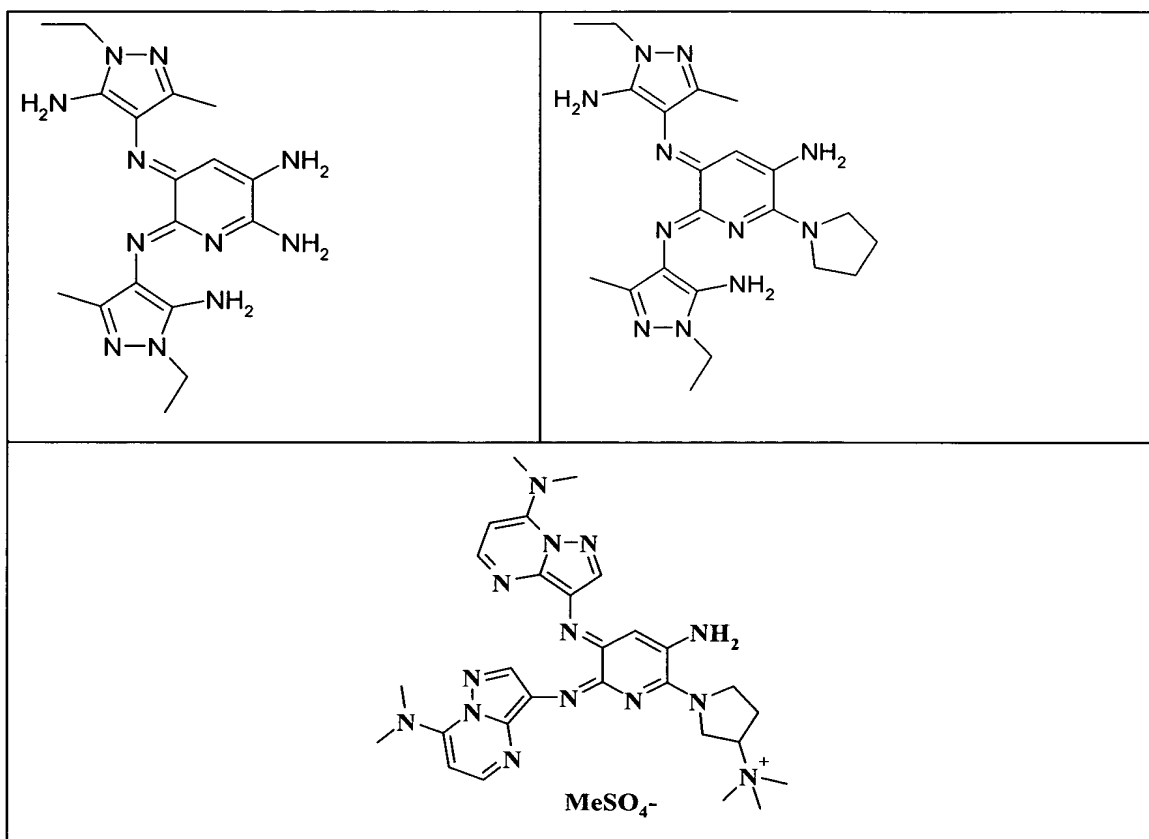


dans laquelle R1, R2, R6 sont tels que définis précédemment.

A titre d'exemple, les composés de formule (I) peuvent être cités





La composition de l'invention contient de préférence une quantité de composé de formule (I) comprise entre 0,01 et 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 %.

- 5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir des colorants directs différents des composés de formule (I). Ces colorants directs utiles selon l'invention sont par exemple choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier
- 10 anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants directs benzéniques, on peut citer de manière non limitative les composés suivants:

- 15 -1,4-diamino-2-nitrobenzène
 -1-amino-2 nitro-4-β- hydroxyéthylaminobenzène
 -1-amino-2 nitro-4-bis(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène
 -1,4-Bis(β-hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène

- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1-amino-3-méthyl-4- β -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 5 -1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-Diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-Bis-(β -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 10 -1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 15 -1-Méthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β,γ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4- β,γ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
- 1- β,γ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 20 -1- β -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1- β -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 25 -1-Hydroxy-6-bis-(β -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

Parmi les colorants directs azoïques, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

Parmi ces composés, on peut tout particulièrement citer les colorants suivants:

- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,

- méthylsulfate de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :

- Disperse Red 17
- 5 -Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- 10 -Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- Acid Red 35
- 15 -Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- Acid Orange 24
- Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β -hydroxyéthyl) aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer les colorants suivants :

- Disperse Red 15
- 25 -Solvent Violet 13
- Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- 30 -Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- 35 -Basic Blue 22

-Disperse Violet 15

-Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

-1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone

5 -1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone

-1-Aminopropylaminoanthraquinone

-5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone

-2-Aminoéthylaminoanthraquinone

-1,4-Bis-(β , γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

10 Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :

-Basic Blue 17

-Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques, on peut citer les composés suivants :

15 -Basic Green 1

-Acid blue 9

-Basic Violet 3

-Basic Violet 14

-Basic Blue 7

20 -Acid Violet 49

-Basic Blue 26

-Acid Blue 7

Parmi les colorants indoaminiques, on peut citer les composés suivants :

-2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone

25 -2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone

-3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine

-3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

-3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

30 Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de
35 henné.

Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

La composition de la présente invention peut de plus contenir des bases
5 d'oxydations et des coupleurs classiquement utilisés pour la coloration par oxydation.

A titre d'exemple, on peut citer les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Les coupleurs sont par exemple les coupleurs méta-phénylènediamines, les
10 coupleurs méta-aminophénols, les coupleurs méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

Lorsqu'ils sont présents, les bases et les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est
15 généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols
20 comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Pour la teinture des fibres kératiniques humaines, le milieu de teinture est un milieu cosmétique approprié.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence
25 comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des
30 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents
35 antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des

tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise
5 pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

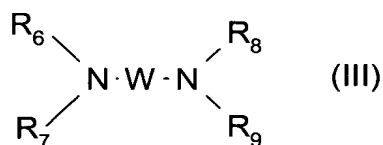
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels
composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses
attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à
l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions
10 envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement
compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ.

Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou
alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à
15 l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides
minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique,
l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,
l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemple,
20 l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et
triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et
les composés de formule (III) suivante :



25 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un
groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou
différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou
hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des
30 formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute
autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment
des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture directe qui comprend l'application d'une composition tinctoriale contenant un colorant de formule (I) telle que définie précédemment sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause, les fibres kératiniques sont rincées laissant apparaître des fibres colorées. Le temps de pause est généralement compris entre 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ.

Lorsque la composition tinctoriale comprend une base d'oxydation et/ou un coupleur, la composition tinctoriale peut alors contenir un agent oxydant. Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

L'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention. La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Les composés de l'invention de formule (I) peuvent être préparés de la façon suivante :

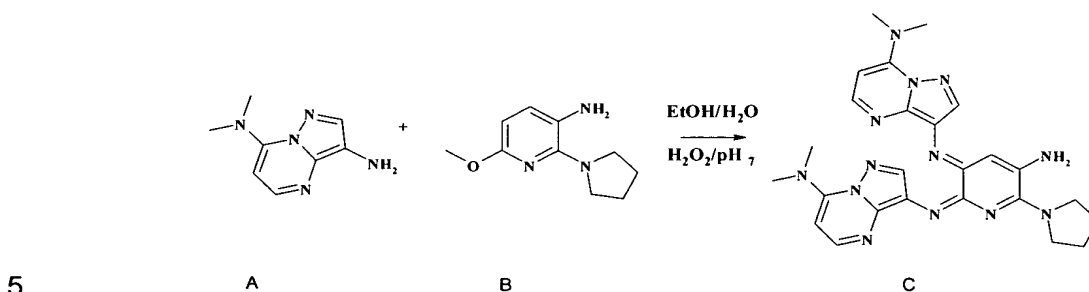


On entend par base d'oxydation, les bases d'oxydation hétérocycliques classiquement utilisées en coloration pouvant après réaction avec le coupleur formé un radical W1. Le coupleur utilisé est un coupleur 2,3 diaminopyridinique substitué en position 6 par un groupe partant tel qu'un alcoxy, un atome d'halogène, un aryloxy, –OSO₂R, un radical –OCOR, un radical trifluoroalcoxy en C₁-C₃, avec R représentant un radical alkyle.

A titre de base d'oxydation hétérocyclique, on peut citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Selon un mode de réalisation particulier, la base et le coupleur sont mélangés à un solvant par exemple l'acétonitrile, On ajoute à ce mélange une base par exemple de la soude et du CAN. Après une (période) d'agitation, on ajoute de l'eau au milieu réactionnel. La phase aqueuse est extraite par exemple à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite par exemple au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée, filtrée puis concentrée, puis purifié.

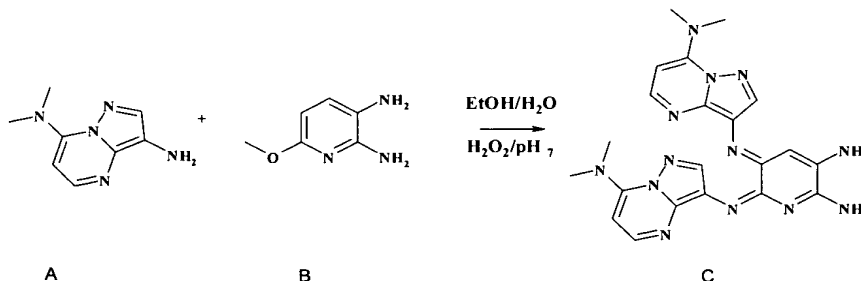
Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES**Exemple 1 : préparation d'un composé de formule :**

Le 3-amino-7-diéthylaminopyrazolopyrimidine (A : 0,440 g), le 2-pyrrolidino-3-amino-6-méthoxypyridine (B : 0,386 g), éthanol/eau ((60/40), 40 g), H₂O₂ (20 vol, 50 g) et un tampon à pH 7 (10 g de tampon : H₂KPO₄ 13,6 g ; HK₂PO₄ 26.1g et Eau q.s.p 100 ml) sont mélangés et agités à la température ambiante pendant 1 heure. Le mélange de réaction est ensuite précipité et le colorant obtenu (C) est purifié par chromatographie en colonne.

RMN (¹H CD₃OD, 400 MHz), 3,18 ppm (s, 12H) ; 3,97 ppm (s, 4H) ; 6,21 ppm (s, 1H) ; 6,27 ppm (s, 1H) ; 6,62 ppm (d, 1H), 6,71 ppm (d, 1H) ; 7,95 ppm (s, 1H) ; 8,39 ppm (d, 1H) ; 8,41 ppm (d, 1H) ; 8,83 ppm (s, 1H)

ESI+/MS M=511 (2 protons échangeables)
MS/MS m/z=485 [M+H-HCN]⁺ ; m/z=350 [M+H-C₈H₁₀N₄]⁺ et m/z=323 [M+H-HCN-C₈H₁₀N₄]⁺ et m/z=176 [C₈N₅H₁₁-H]⁺

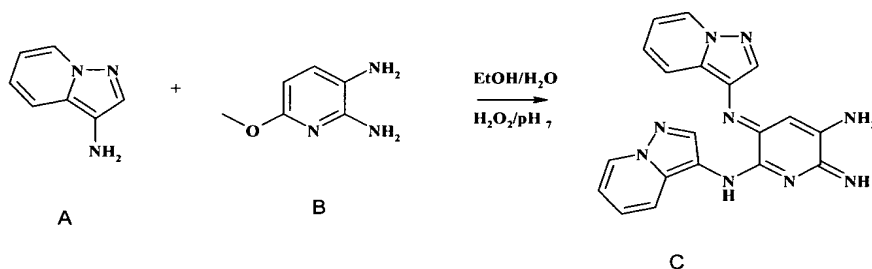
Exemple 2 : préparation d'un composé de formule :

Dans 80ml d'éthanol absolu, on dissout 0,327 g du 3-amino-7-diéthylaminopyrazolopyrimidine (A : 1,31 mmoles ; 2 équ.) et 0,138 g du 2,3-diamino-6-méthoxypyridine (B : 0,65 mmoles ; 1 équ.). On rajoute alors 8ml d'eau oxygénée à 6 %, et on poursuit l'agitation à température ambiante. Au bout d'une semaine, on filtre le mélange, et on récupère le colorant noir (C).

RMN (^1H , DMSO- d_6 , 400 MHz) : 3,14 ppm (s, 6H) ; 3,20 ppm (s, 6H) ; 6,34 ppm (s, 1H) ; 6,70-6,66 (2d, 2H) ; 8,13 ppm (s, 1H) ; 8,68-8,63 ppm (2d, 2H) ; 9,11 (s, 1H) ; 10,21 (s élargi, 1H échangeable).

Masse (ES $^+$) : m/z : 458 (MH $^+$)

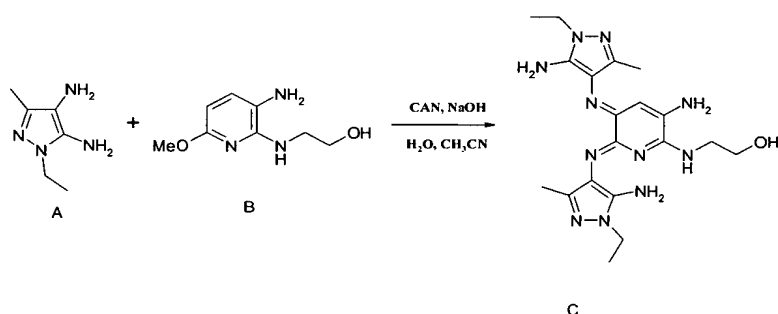
Exemple 3 : préparation d'un composé de formule :



Dans 80 ml d'éthanol absolu, on dissout 0,222 g du 3-aminopyrazolopyridine (A : 1,31 mmoles ; 2 équ.) et 0,138 g du 2,3-diamino-6-méthoxypyridine (B : 0,65 mmoles ; 1 équ.). On rajoute alors 8 mL d'eau oxygénée à 6 %, et on poursuit l'agitation à température ambiante. Au bout d'une semaine, on filtre le mélange, et on récupère le solide colorant (C)

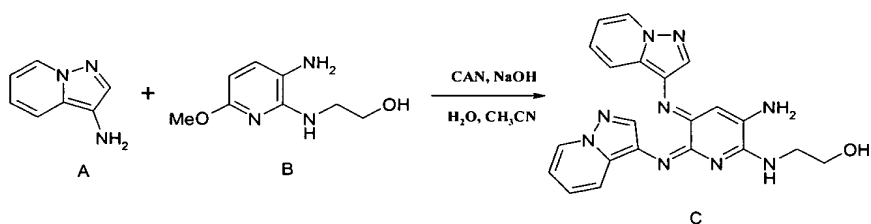
RMN (^1H , DMSO- d_6 , 400 MHz) : 5,98 ppm (s, 1H) ; 7,12-7,04 (2dd, 2H) ; 7,37 ppm (dd, 1H) ; 7,52-7,49 ppm (dd, 1H) ; 7,70-7,68 ppm (d, 1H) ; 8,29 ppm (s, 1H) ; 8,52-8,50 ppm (d, 1H) ; 8,80-8,75 ppm (2dd, 2H), 9,22 ppm (s, 1H), 9,54 ppm (s élargi, 2H échangeables) ; 10,66 (s élargi, 1H échangeable).

Masse (ES $^+$) : m/z : 370 (MH $^+$)

Exemple 4 : préparation d'un composé de formule :

- 5 Dans 10 ml d'acétonitrile, on introduit 0,097 g de **A** (0,45 mmole ; 2 éq.) et 0,050 g de **B** (0,22 mmole ; 1 éq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN . La solution prend en quelques minutes une teinte bleue-grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La
- 10 phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipité à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C : m = 0,081 g).
- 15 Masse (ES+) : m/z : 428 (MH⁺)

20

Exemple 5 : préparation d'un composé de formule :

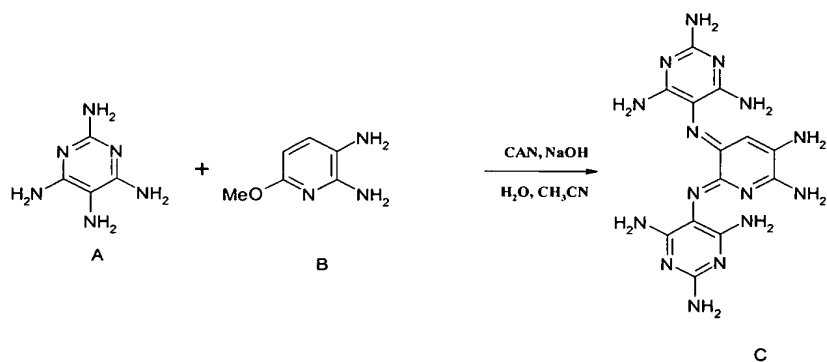
Dans 10 ml d'acétonitrile, on introduit 0,169 g de A (0,45 mmole ; 2 éq.) et 0,050 g de B (0,22 mmole ; 1 éq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN (Cérium (IV) Ammonium Nitrate : $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$).

- 5 La solution prend en quelques minutes une teinte grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à
- 10 nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C).

Masse (ES+) : m/z : 414 (MH^+)

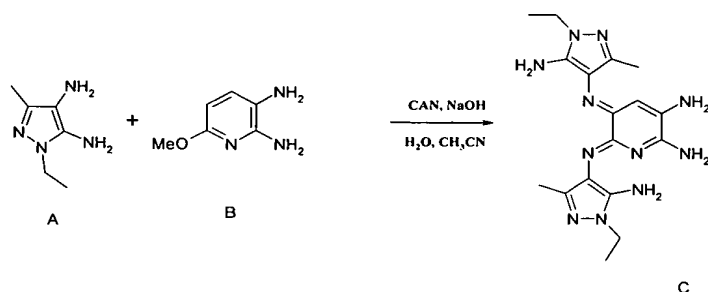
Exemple 6 : préparation d'un composé de formule :

15

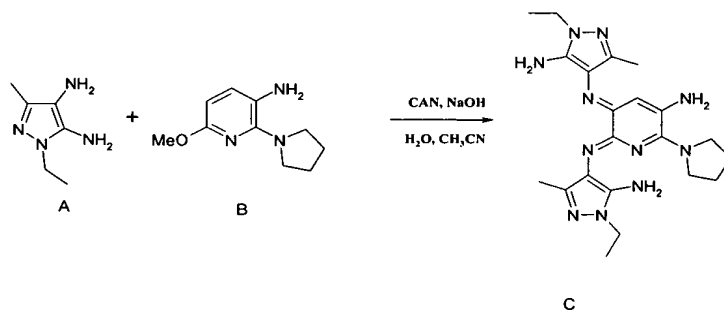


- Dans 10ml d'acétonitrile, on introduit 0,238 g de A (0,45 mmole ; 2 éq.) et 0,050 g de B (0,22 mmole ; 1 éq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de
- 20 l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C).
- 25

Masse (ES+) : m/z : 384 (MH^+)

Exemple 7 : préparation d'un composé de formule :

- 5 Dans 10 ml d'acétonitrile, on introduit 0,097 g de A (0,45 mmole ; 2 éq.) et 0,050 g de B (0,22 mmole ; 1 éq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte bleu-grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase
- 10 aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre noire est obtenue (C),
- 15 Masse (ES⁺) : m/z : 384 (MH⁺)

Exemple 8 : préparation d'un composé de formule :

20

Dans 10 ml d'acétonitrile, on introduit 0,097 g de A (0,45 mmole ; 2 éq.) et 0,058 g de B (0,22 mmole ; 1 éq.). On rajoute alors 338 mg de soude 35 % diluée dans 10 ml d'eau, puis immédiatement 499 mg de CAN. La solution prend en quelques minutes une teinte bleu-grise. Après 4 heures d'agitation, on rajoute 100 ml d'eau. La phase

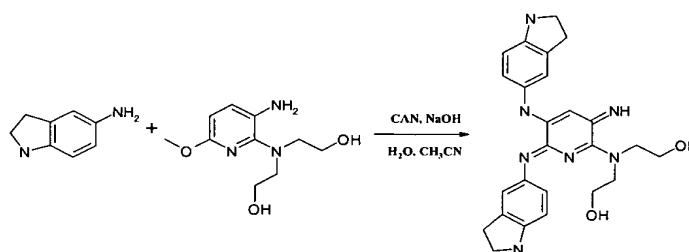
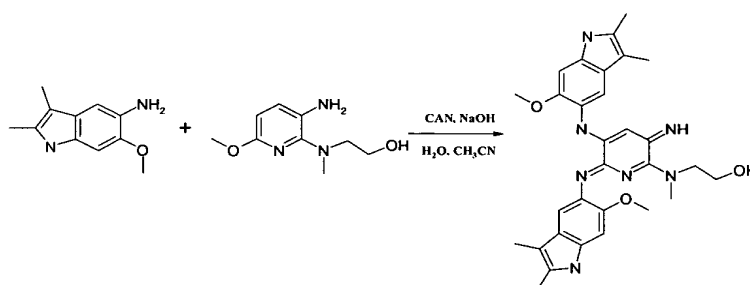
aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est éliminée. La phase aqueuse est de nouveau extraite au butanol. La phase butanolique est par la suite séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée. Le produit est repris dans de l'éthanol (2 ml) puis précipitée à nouveau dans de l'éther diisopropylique. Une poudre

5 noire est obtenue (C)

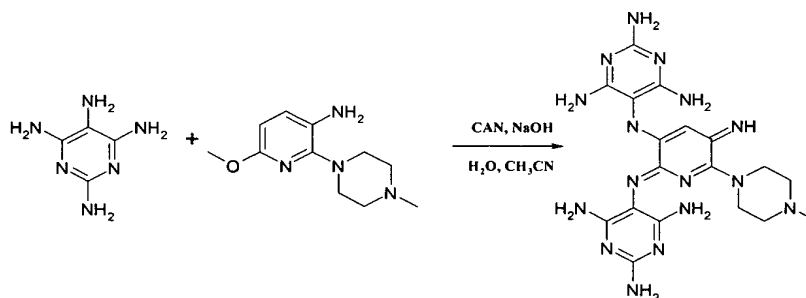
Masse (ES⁺) : m/z : 438 (MH⁺)

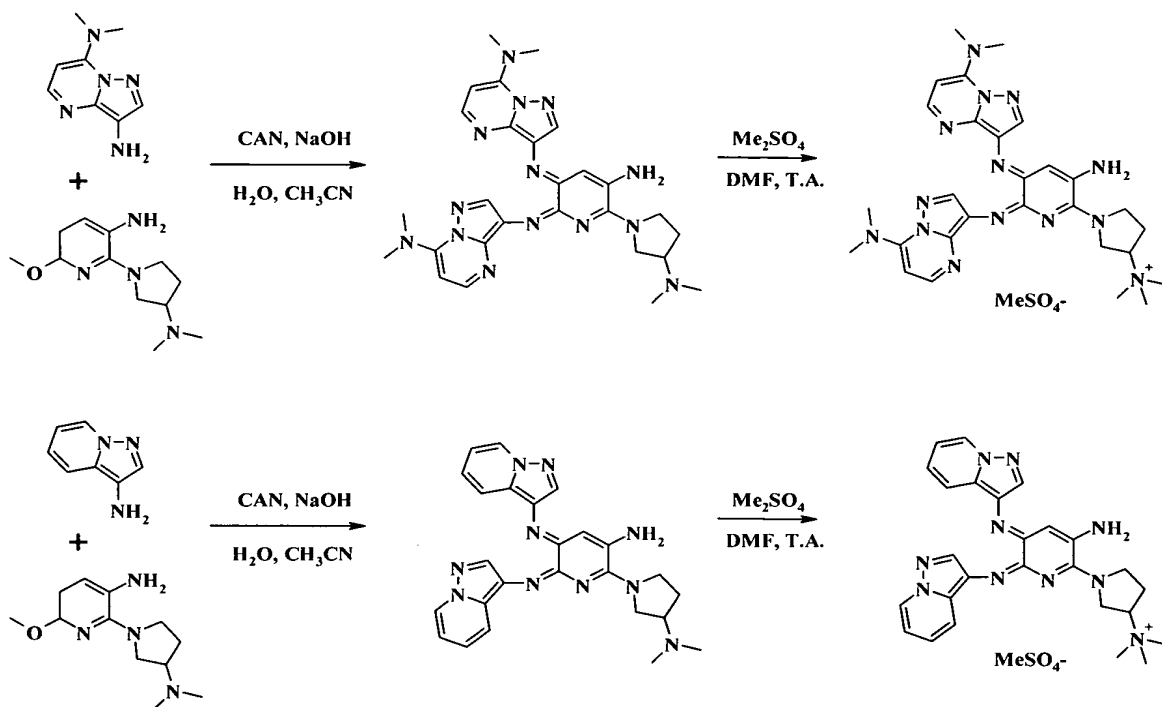
En suivant le procédé de synthèse décrit ci dessus, les composés suivants

10 peuvent être obtenus selon le schéma de synthèse indiqué :



15





5 Evaluation en coloration de fibres kératiniques

Chacun des colorants des exemples précédents est mélangé dans le milieu suivant pour former une composition de teinture (colorant 0,5% en poids). Des fibres kératiniques sont alors ajoutées à la composition ainsi obtenue (rapport composition/fibres = 10/1). Après 30 min, les cheveux sont rincés à l'eau puis séchés.

10 On obtient ainsi une coloration noire des cheveux.

Milieu de coloration

Hydroxyéthyl cellulose 0,768%

Parabènes 0,064%

15 Decyl glucoside 10%

Alcool benzylique 8%

Propylène glycol 12%

Tampon pH 7 10%

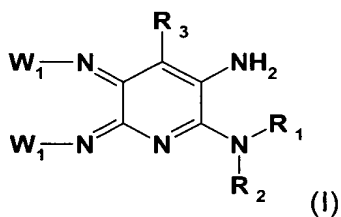
Eau qsp 100%

20

REVENDECATIONS

1. Composition tinctoriale comprenant, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition :

5



dans laquelle

- R_3 représente :

10

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; R_3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- $NR'_1R'_2$, R'_1 et R'_2 étant tels que définis pour R_1 et R_2

15

- R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre :

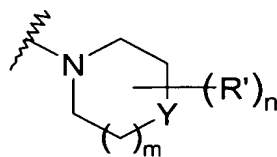
20

- un atome d'hydrogène
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; R_1 et R_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R_1 et R_2 n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO_2 ,
- un radical onium Z, ou

25

30

- R_1 et R_2 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



formule (II)

5 dans laquelle :

- R' représente :

- un atome d'hydrogène ;
 - un atome d'halogène ;
 - un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_4)amido (alkyl(C_1-C_4)CONH-), alkyl(C_1-C_4)carbamoyle (alkyl(C_1-C_4)NHCO-), alkyl(C_1-C_4)sulfonyl (alkyl(C_1-C_4)SO₂-), alcoxy en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_4)sulfonamido (alkyl(C_1-C_4)SO₂NH-), alkyl(C_1-C_4)sulfamoyle (alkyl(C_1-C_4)NH SO₂-), onium Z,
 - NR'₃R'₄ ;
 - un radical carboxy ;
 - un radical alcoxycarbonyl en C_1-C_4 ;
 - un radical alkyl(C_1-C_4)amido (alkyl(C_1-C_4)CONH-);
 - un radical alkyl(C_1-C_4)sulfonyl (alkylSO₂-)
 - un radical alkylsulfonamido (alkyl(C_1-C_4) SO₂NH -),
 - un radical hydroxy ;
 - un radical alcoxy en C_1-C_4 ;
 - un radical hydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
 - un radical alkyl(C_1-C_4)carbamoyle (alkyl(C_1-C_4) NHCO-);
 - alkyl(C_1-C_4)sulfamoyle (alkyl(C_1-C_4)-NH-SO₂-);
 - un radical thioéther en C_1-C_4 ;
 - un radical sulfonique (SO₃H) pouvant être sous forme de sel,
 - un radical onium Z,
- R'_3 et R'_4 , identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, mono ou di alkylamino, alkyl(C_1-C_4)CO-, alkyl(C_1-C_4) NHCO-, alkyl(C_1-C_4)SO₂ -,

- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,
- m est un nombre entier compris entre 0 et 3, de préférence de 0 à 2,
- Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'₅ ou un radical NR'₆R'₇ avec

5 R'₅ qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs

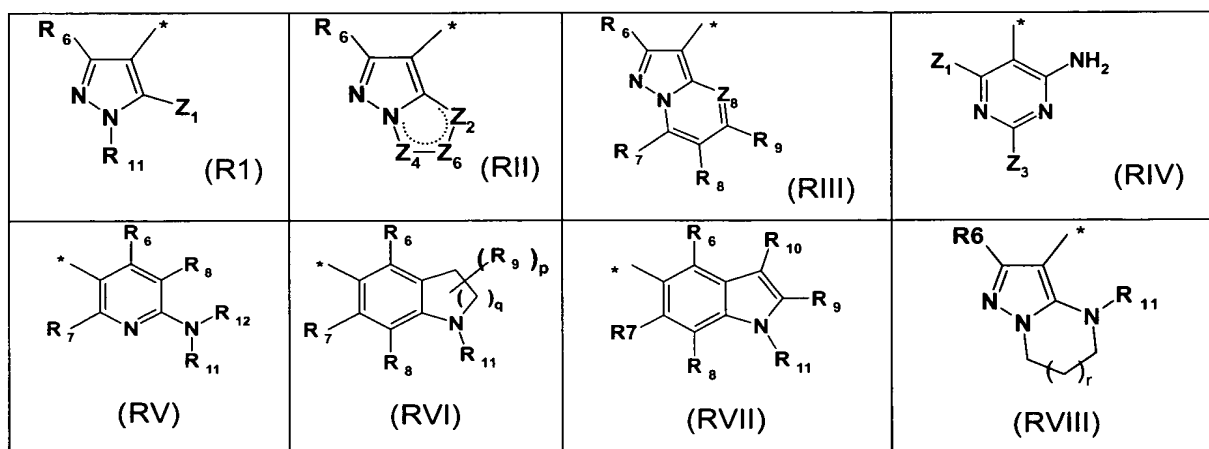
10 atomes d'halogène ; R'₅ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₅ n'étant pas directement relié à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

15 R'₆ et R'₇ qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs

20 atomes d'halogène ; R'₆ et R'₇ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₆ et R'₇ n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

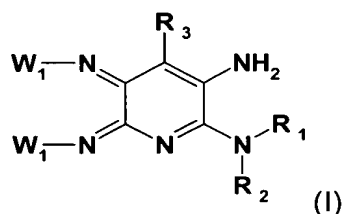
- W₁ représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants

25



- Z_1 et Z_3 , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou $NR_{11}R_{12}$;
- Z_2, Z_4, Z_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR_{12} ou NR_{11} sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical CR_{12} et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- Z_8 représente un atome d'azote, un radical CR_{15} ;
- $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{15}$ représentent indépendamment les uns des autres
 - un atome d'hydrogène ;
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; les radicaux R_6 à R_{12} et R_{15} ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R_{11} n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
 - p peut prendre les valeurs 4 à 8,
 - q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
 - r peut prendre les valeurs 0 à 2,
 - * indique le point d'attache de W_1 dans la formule (I).

2. Composition tinctoriale selon la revendication 1 comprenant, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition :



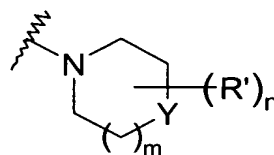
dans laquelle

- R_3 représente :
 - un atome d'hydrogène,
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant

5 être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R_3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,

- $\text{NR}'_1\text{R}'_2$, R'_1 et R'_2 étant tels que définis pour R_1 et R_2

- 10 • R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre :
 - un atome d'hydrogène
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol; R_1 et R_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R_1 et R_2 n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO_2 ,
 - 20 - un radical onium Z, ou
- R_1 et R_2 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :



25 formule (II)

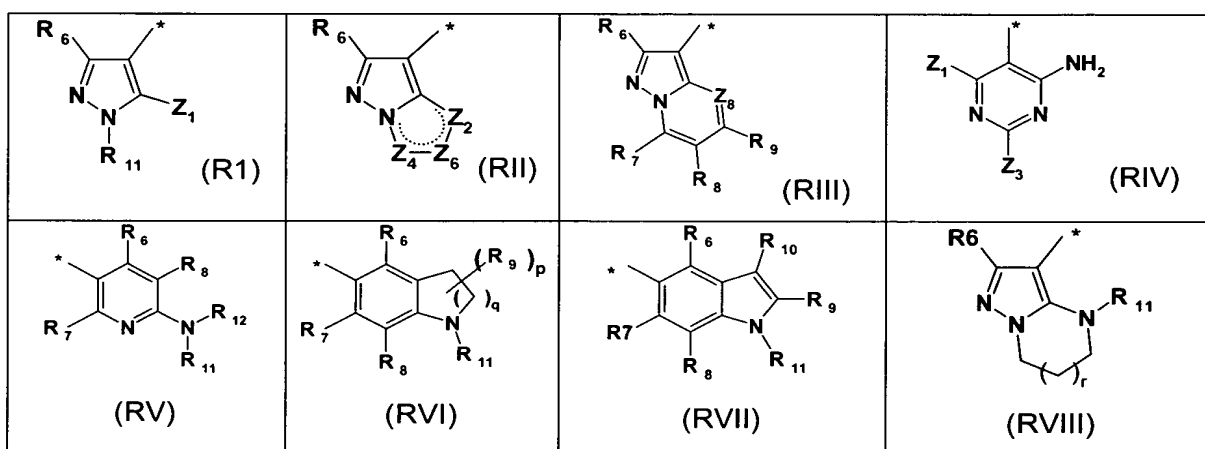
dans laquelle :

- R' représente :
 - un atome d'hydrogène ;
 - un atome d'halogène ;
 - 30 - un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1 - C_4 , alkyl(C_1 - C_4)amido (alkyl(C_1 - C_4)CONH-), alkyl(C_1 - C_4)carbamoyle

- (alkyl(C₁-C₄) NHCO-), alkyl(C₁-C₄)sulfonyl (alkyl(C₁-C₄) SO₂-), alkoxy en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)sulfonamido (alkyl(C₁-C₄)SO₂NH-), alkyl(C₁-C₄)sulfamoyl (alkyl(C₁-C₄) NH SO₂-), onium Z,
- NR'₃R'₄ ;
- 5 - un radical carboxy ;
- un radical alcoxycarbonyl en C₁-C₄ ;
- un radical alkyl(C₁-C₄)amido (alkyl(C₁-C₄)CONH-);
- un radical alkyl(C₁-C₄)sulfonyl (alkylSO₂-)
- un radical alkylsulfonamido (alkyl(C₁-C₄) SO₂NH -),
- 10 - un radical hydroxy ;
- un radical alkoxy en C₁-C₄ ;
- un radical hydroxyalkoxy en C₂-C₄ ;
- un radical alkyl(C₁-C₄)carbamoyl (alkyl(C₁-C₄) NHCO-);
- alkyl(C₁-C₄)sulfamoyl (alkyl(C₁-C₄)-NH-SO₂-);
- 15 - un radical thioether en C₁-C₄ ;
- un radical sulfonique (SO₃H) pouvant être sous forme de sel,
- un radical onium Z,
- R'₃ et R'₄, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyl en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux
- 20 choisis parmi les radicaux hydroxy, alkoxy en C₁-C₄, amino, mono ou di alkylamino, alkyl(C₁-C₄)CO-, alkyl(C₁-C₄) NHCO-, alkyl(C₁-C₄)SO₂ -,
- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,
- m est un nombre entier compris entre 0 et 3, de préférence de 0 à 2,
- Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'₅ ou un radical
- 25 NR'₆R'₇ avec
- R'₅ qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par
- 30 un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'₅ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₅ n'étant pas directement relié à l'atome d'azote
- 35 par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

5 R'_6 et R'_7 qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'_6 et R'_7 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'_6 et R'_7 n'étant pas directement
10 reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- W_1 représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants

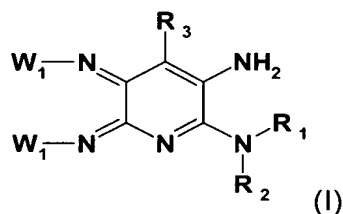


- Z_1 et Z_3 , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou $NR_{11}R_{12}$;
- Z_2 , Z_4 , Z_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR_{12} ou NR_{11} sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical CR_{12} et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- Z_8 représente un atome d'azote, un radical CR_{15} ;
- R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{15} représentent indépendamment les uns des autres
 - un atome d'hydrogène ;
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent

être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux R_6 à R_{12} et R_{15} ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R_{11} n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,

- p peut prendre les valeurs 4 à 8,
- q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
- r peut prendre les valeurs 0 à 2,
- * indique le point d'attache de W1 dans la formule (I).

3. Composition tinctoriale selon la revendication 1 comprenant, dans un milieu approprié un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition :



dans laquelle

- R_3 représente :

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en C_1 - C_2 , alcoxy en C_1 - C_2 , carboxy, sulfonique ou thiol ; R_3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- $NR'_1R'_2$, R'_1 et R'_2 étant tels que définis pour R_1 et R_2

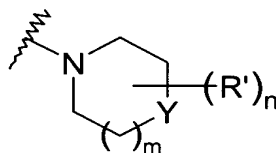
- R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la

chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, (di)alkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_2$, carboxy, sulfonique ou thiol; R_1 et R_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R_1 et R_2 n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou SO_2 ,

- un radical onium Z, ou

- R_1 et R_2 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle de formule (II) :

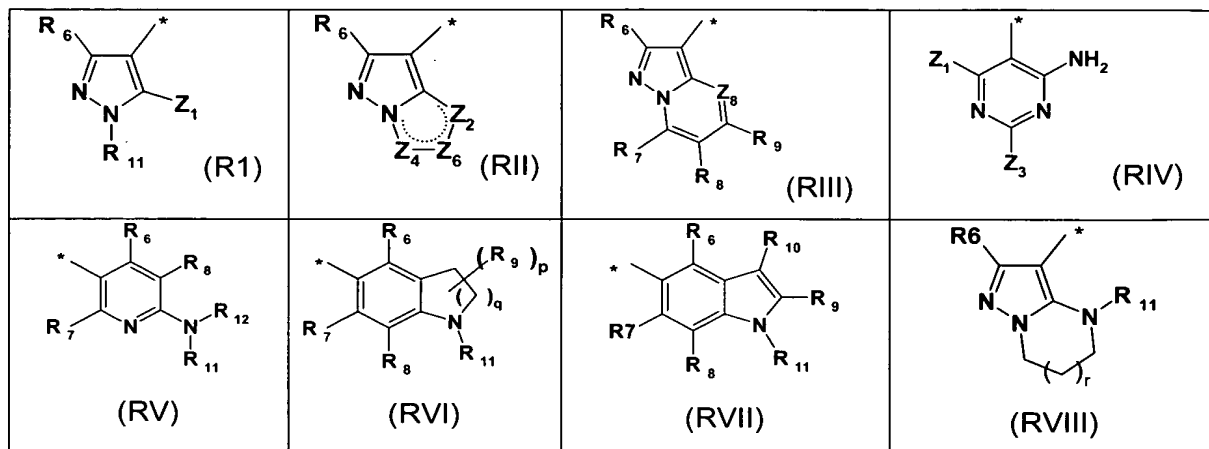


formule (II)

dans laquelle :

- R' représente :
 - un atome d'hydrogène ;
 - un atome d'halogène ;
 - un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, carboxy, alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)CONH-), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)NHCO-), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2 -), alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonamido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2NH -), alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfamoyle (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)NH SO_2 -), onium Z,
 - $\text{NR}'_3\text{R}'_4$;
 - un radical carboxy ;
 - un radical alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
 - un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)CONH-);
 - un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle (alkyl SO_2 -)
 - un radical alkylsulfonamido (alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_2NH -),
 - un radical hydroxy ;
 - un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

- un radical hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical alkyl(C₁-C₄)carbamoyle (alkyl(C₁-C₄) NHCO-);
 - alkyl(C₁-C₄)sulfamoyle (alkyl(C₁-C₄)-NH-SO₂-);
 - un radical thioéther en C₁-C₄ ;
- 5 - un radical sulfonique (SO₃H) pouvant être sous forme de sel,
- un radical onium Z,
- R'₃ et R'₄, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, mono ou di
- 10 alkylamino, alkyl(C₁-C₄)CO-, alkyl(C₁-C₄) NHCO-, alkyl(C₁-C₄)SO₂ -,
- n est un nombre entier compris entre 1 et 8,
- m est un nombre entier compris entre 0 et 3, de préférence de 0 à 2,
- Y représente un atome d'oxygène, un radical CR', un radical NR'₅ ou un radical NR'₆R'₇ avec
- 15 R'₅ qui représente un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être,
- 20 indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'₅ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₅ n'étant pas directement relié à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 25 R'₆ et R'₇ qui représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone
- 30 peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; R'₆ et R'₇ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso, et R'₆ et R'₇ n'étant pas directement reliés à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
- 35 • W₁ représente un radical hétérocycle aromatique choisi parmi les radicaux suivants



- Z_1 et Z_3 , représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxy ou $NR_{11}R_{12}$;
- 5 • Z_2 , Z_4 , Z_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'azote, un radical CR_{12} ou NR_{11} sous réserve qu'au moins l'un d'entre eux représente un radical CR_{12} et qu'il ne puisse y avoir plus de 3 atomes d'azote contigus,
- Z_8 représente un atome d'azote, un radical CR_{15} ;
- R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{15} représentent indépendamment les uns des autres
 - 10 - un atome d'hydrogène ;
 - une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ;
 - 15 les radicaux R_6 à R_{12} et R_{15} ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R_{11} n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote,
 - 20 - p peut prendre les valeurs 4 à 8,
 - q peut prendre les valeurs 1 à 3, et
 - r peut prendre les valeurs 0 à 2,
 - * indique le point d'attache de $W1$ dans la formule (I).

25 4. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R_3 est choisi parmi un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un

ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, amino, (di)alkylamino en C₁-C₂.

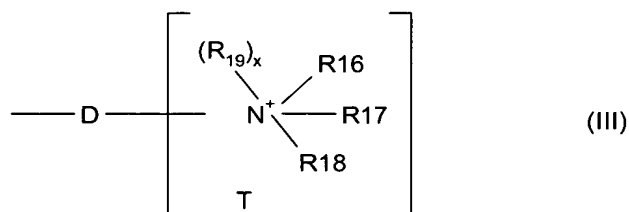
5 5. Composition selon la revendication 1 ou 4 dans laquelle R₁ et R₂ sont choisis séparément parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ éventuellement substitué par un hydroxy, alcoxy, amino, (di)alkylamino en C₁-C₄.

6. Composition selon la revendication 1 ou 4 dans laquelle R₁ et R₂, forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 8 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, diazépane éventuellement substitué.

10 7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle R₁ et R₂ forment un hétérocycle choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, N-méthyl homopipérazine, la N β-hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition

15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 dans laquelle R₁ et R₂ forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle pyrrolidinique éventuellement substitué.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le radical onium Z correspondant à la formule (III)



20

dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, SO₂, une ou plusieurs fonctions cétone, la chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆ ou amino, (di)alkylamino en C₁-C₄ ;
 - R₁₆, R₁₇ et R₁₈, pris séparément, représentent un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un
- 25 30

- radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆.
- 5
- R₁₆, R₁₇ et R₁₈ ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle;
- 10
- R₁₉ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
- 15
- x est 0 ou 1,
 - lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₁₆ à R₁₈,
- 20
- lorsque x = 1, alors deux des radicaux R₁₆ à R₁₈ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons et le bras de liaison D est relié à un atome de carbone du cycle saturé ;
- 25
- T est un contre ion.
- 30
- 35 **10. Composition selon la revendication 9 dans laquelle**

x est égal à 0, et R₁₆, R₁₇ et R₁₈ séparément sont choisis parmi un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₄, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, ou

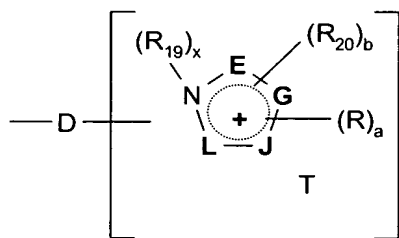
- 5 x est égal à 0 et R₁₆ avec R₁₇ forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine, R₁₈ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₄),
 10 alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆.

11. Composition selon la revendication 9 dans laquelle x est égal à 1, R₁₉
 15 est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle
 20 en C₁-C₆; un alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆; R₁₆ avec R₁₇ ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, morpholine, R₁₈ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou
 25 disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₄), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆.

- 30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 dans laquelle x est égal à 0 et R₁₆ R₁₇ et R₁₈ sont des radicaux alkyle.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 dans laquelle D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₆ pouvant être substituée.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le radical onium Z correspondant à la formule (IV)



dans laquelle

- 5
 - D est tel que défini à la revendication 9 ou 13,
 - les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
 - a est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- 10
 - b est un nombre entier compris entre 0 et 1 inclus ;
 - a+b est un nombre entier compris entre 2 et 4 ;
 - R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino mono ou di substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido, alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical benzyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; étant entendu que les radicaux R sont portés pas un atome de carbone ;
- 15
 - R₂₀ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle ; étant entendu que le radical R₂₀ est porté par un atome d'azote,
- 20
 - R₁₉ est tel que défini à la revendication 9 ou 11,
- 25

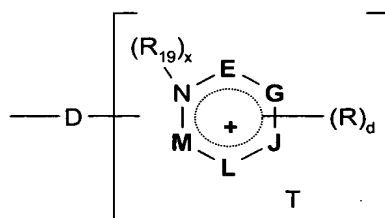
- x est égal à 0 ou 1
 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L lorsque E, G, J ou L représente un atome de carbone,

5 • T est un contre-ion.

15 **15.** Composition selon la revendication 14 dans laquelle les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15 dans laquelle x est égal à 0, D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en C₁-C₄ pouvant être substituée.

10 **17.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le radical onium Z correspondant à la formule (V)



(V)

dans laquelle :

- D, R, R₁₉ sont tels que définis à la revendication 14,
- 15 • les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
- d est un nombre entier compris entre 3 et 5 inclus ;
- x est égal à 0 ou 1
- 20 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M, lorsque E, G, J, L ou M représente un atome de carbone,
- T représente un contre ion.

25 **18.** Composition selon la revendication 17 dans laquelle les sommets E, G, J, L et M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyridaziniques et pyraziniques.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 18 dans laquelle x est égal à 0 et R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆,

un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 18 dans laquelle x est égal à 1, R₁₉ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amino est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical amido ou un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, amido ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle .

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 20 dans laquelle R et R₁₉ sont des radicaux alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitués.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans laquelle W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole, pyrazolo-[1,5-b]-pyridine, pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, pyrazolo[3,2-c] triazole, pyrazolo[1,5-b] triazole, aminopyrimidines, triaminopyrimidine, hydroxyaminopyrimidines, 2-aminopyridine, indoline et indole.

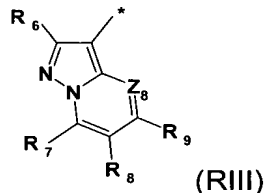
23. Composition selon la revendication 22 dans laquelle W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole, 5-hydroxypyrazole de formule (R1).

24. Composition selon la revendication 23 dans laquelle W1 est choisi parmi les radicaux 5-aminopyrazole et 5-hydroxypyrazole dans lesquels R6 et R11, identiques ou différents sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou

plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux R_6 à R_{12} ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso et le radical R_{11} , n'étant pas relié directement à l'atome d'azote par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote.

5 **25.** Composition selon la revendication 24 dans laquelle R_6 et R_{11} sont indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_4 linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou
10 plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

26. Composition selon la revendication 1 ou 22 dans laquelle W_1 représente



R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et Z_8 étant tels que définis précédemment.

15 **27.** Composition selon la revendication 26 dans laquelle W_1 est un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{15} , identique ou différents sont choisis parmi

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou
20 plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes
25 d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_4 linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs
30 cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des

autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

28. Composition selon la revendication 27 dans laquelle W1 est un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₅, identique ou différents sont choisis parmi

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, dont un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne carbonée peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, carboxy, sulfonique ou thiol ; les radicaux ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso,
- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

29. Composition selon la revendication 27 dans laquelle W1 est un radical pyrazolo-[1,5-b]-pyridine dans lequel R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₅, identique ou différents sont choisis parmi

- un atome d'hydrogène,
- une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 4 à 8 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino, amino mono ou disubstitué, alcoxy en C1-C4, thioéther en C1-C4, carboxy, sulfonique ou thiol ;
- des radicaux hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substituée par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des

autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

30. Composition selon la revendication 27 dans laquelle les radicaux R6, R7, R8, R9 et R15 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino.

31. Composition selon la revendication 26 dans laquelle W1 est un radical pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine dans lequel R7 et R9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 5 à 6 chaînons, et pouvant être saturée ou insaturée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux hydroxy, amino ; R6 et R8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle.

32. Composition selon la revendication 31 dans laquelle R7 et R9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₂) ; un radical hydroxy ou amino, l'amine pouvant être substitué par une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée, les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, et R6 et R8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifiée; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₂) ; un radical alcoxy en C₁-C₂.

33. Composition selon la revendication 32 dans laquelle R₆, R₇, R₈ et R₉ sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical amino ; un radical mono ou di alkylamino en C₁-C₄ ; un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical alcoxy en C₁-C₂.

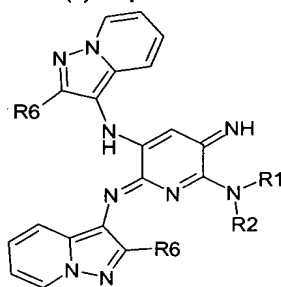
5 **34.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 33 dans laquelle le composé de formule (I) est un composé cationique substitué par au moins un radical onium Z.

35. Composition selon la revendication 34 dans laquelle au moins un des radicaux R₁ et R₂ est un radical onium Z.

10 **36.** Composition selon la revendication 35 dans laquelle R₁ et R₂ forment un cycle de formule (II) dans lequel R' est un radical onium Z.

37. Composition la revendication 36 dans laquelle Y est NR'₆R'₇.

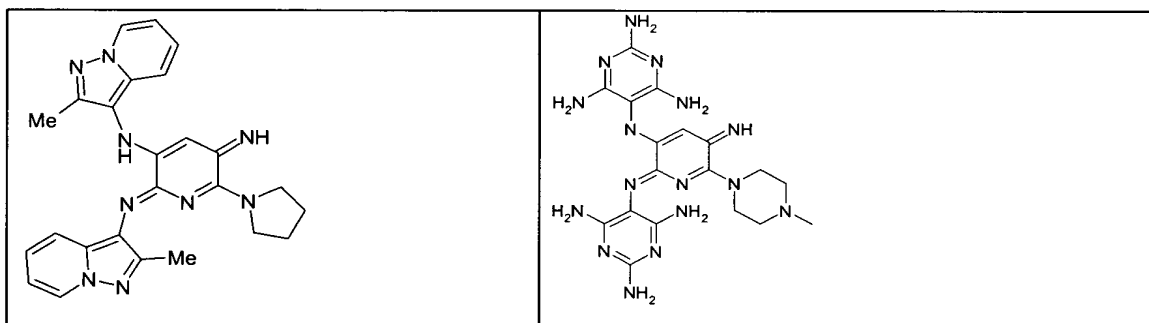
38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé de formule (I) représente

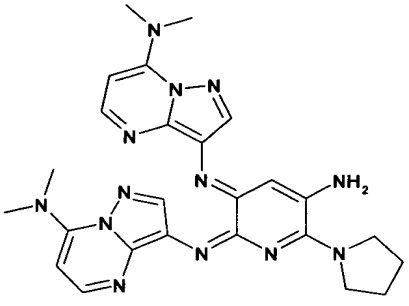
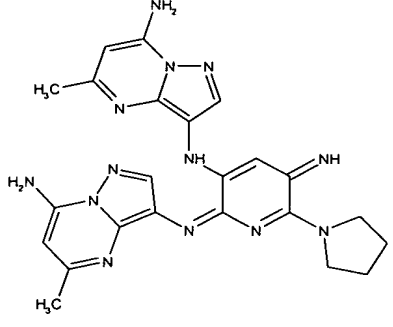
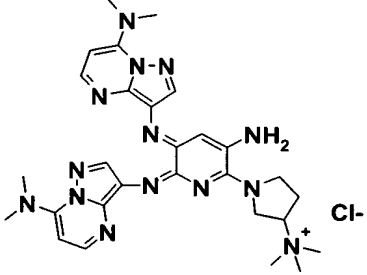
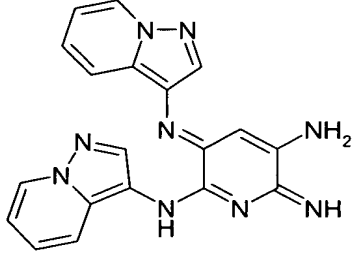
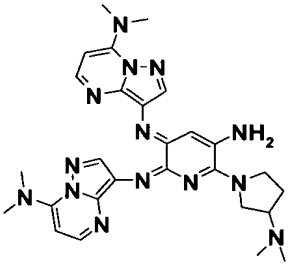
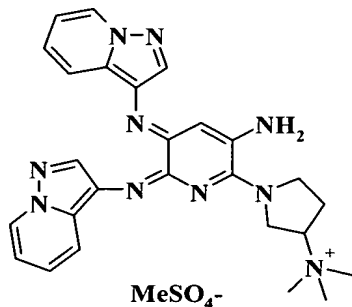
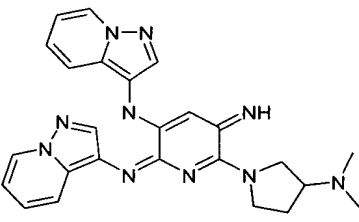
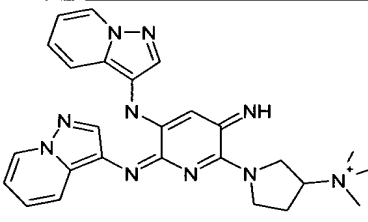
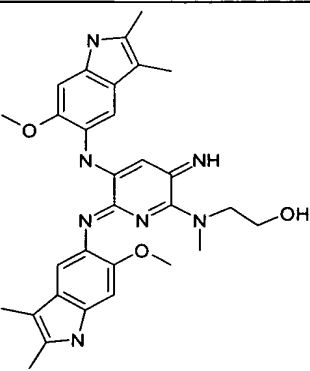
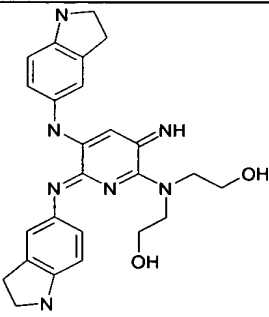


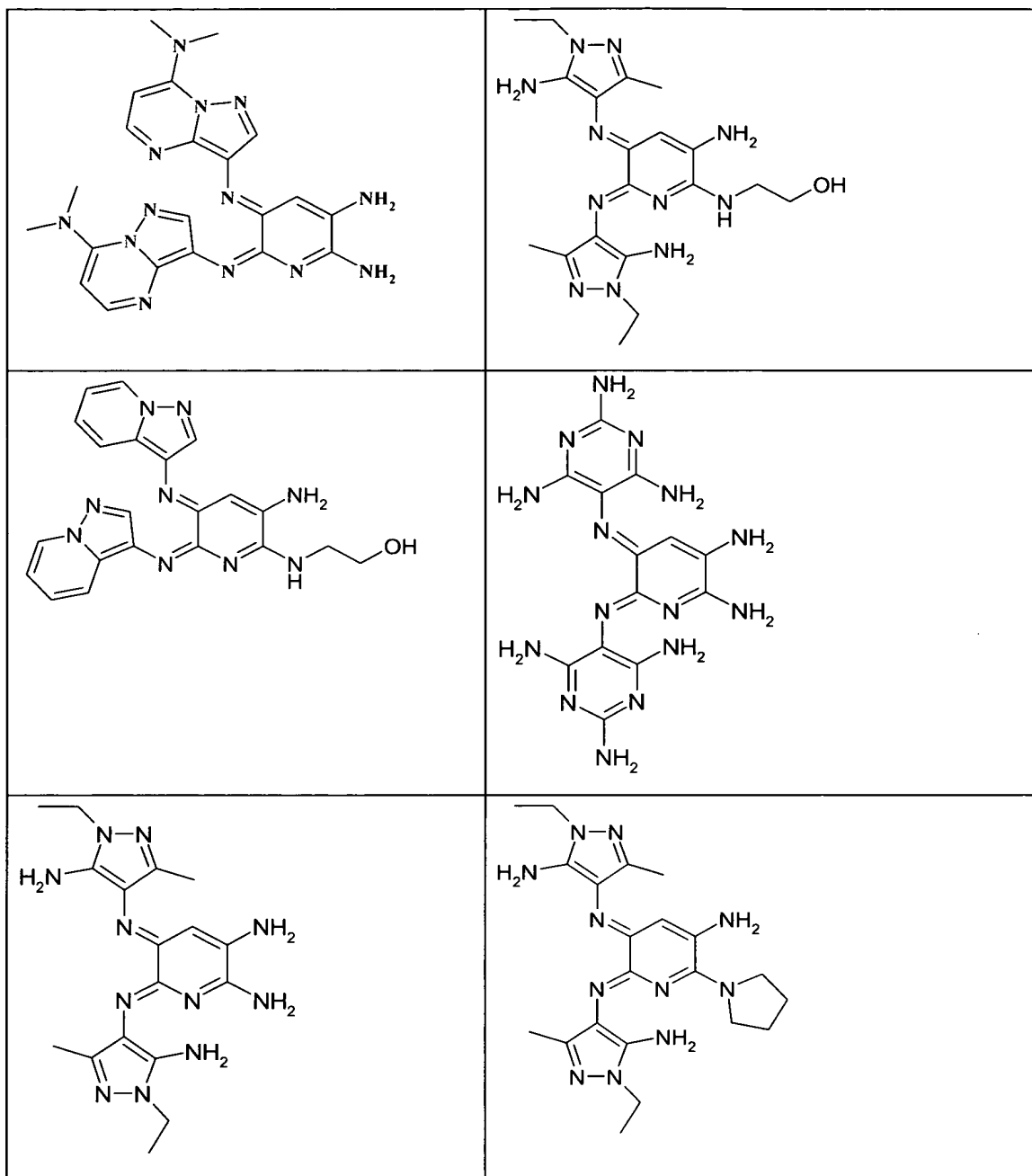
15

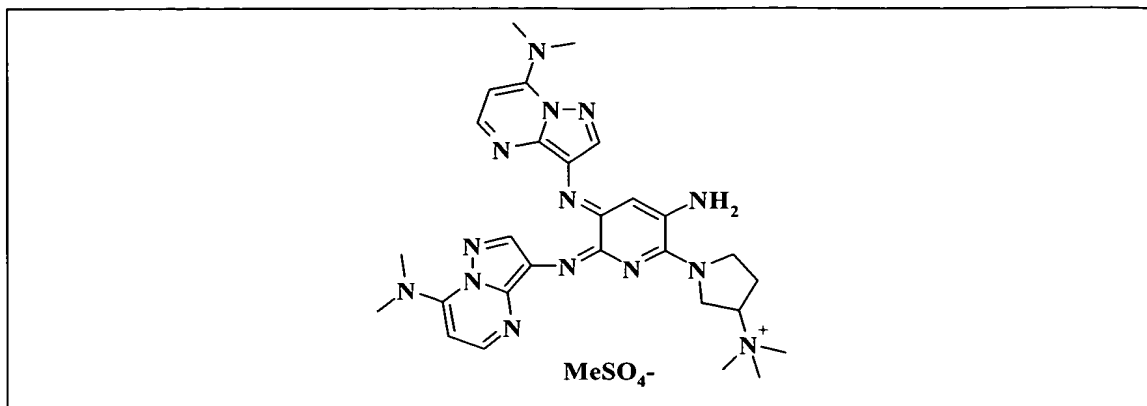
dans laquelle R₁, R₂, R₆ sont tels que définis précédemment.

39. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 38 dans laquelle le composé de formule (I) est choisi parmi







40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 dans laquelle la quantité de colorant de formule (I) est comprise entre 0,01 et 10 % en poids

41. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40
5 comprenant de plus une base d'oxydation choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

42. Composition selon la revendication 41 dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %.

43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42
10 comprenant au moins un coupleur choisi parmi métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leur sel d'addition avec un acide.

44. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 43
15 comprenant de plus un agent oxydant.

45. Colorant direct de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 44.

46. Procédé de coloration des fibres kératiniques qui comprend l'application de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44
20 pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée.